DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.010

# 汉江上游金水河流域河水的化学特征\*

蒋保刚1 闫 正1 宋献方2 卜红梅2\*\*\* 程 琛1 李 庆1

(1. 河北大学静电研究所,保定,071000; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所,陆地水循环及地表过程重点实验室,北京,100101)

**摘 要** 本文以汉江上游金水河流域为研究区域,通过对大气降水、河水的水化学及氢氧稳定同位素分析,揭 示河水水化学特征及其补给来源.结果表明,(1)流域内大气降水和河水的水化学类型为 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型,主 要占优势的阴阳离子分别为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>;(2)河水水质总体表征良好,其离子、金属及微量元素和营养盐的 含量较低;(3)河水的 δD 和 δ<sup>18</sup> O 关系表明,河流的主要补给来源为大气降水. 关键词 金水河流域; 大气降水; 水化学特征; 氢氧同位素.

流域是一个由水循环过程联接起来的物质交换的开放生态系统<sup>[1]</sup>,其水化学含量及分布特征可以 反映大气降水、流域岩性、人类活动、植被覆盖等重要因素对流域的影响,可以判断河水中溶质的来源、 迁移和转化以及与区域自然条件的关系<sup>[2-3]</sup>.流域水化学研究是水资源质量评价的重要内容,对流域水 资源的开发利用以及环境保护等方面具有重大的意义.国内外学者对世界上众多河流的水化学进行了 大量细致的研究,随着测试技术的提高和理论的完善,从单纯的进行离子成分测定逐渐转移到对水化学 成分、溶质来源、入海通量、化学风化、气候变化等多因素综合考虑研究<sup>[4-6]</sup>.国内对水化学的研究起步 较晚,20世纪60年代初期,乐嘉祥等<sup>[7]</sup>根据我国500多条河流的900多个站点的监测数据绘制了中国 第一张水化学图和河流水硬度图,开启了对我国河流的水化学研究之路.我国学者相继对长江、黄河、珠 江、青海湖、太湖、博尔塔拉河等河流湖泊的水化学特征进行了研究<sup>[8-15]</sup>,水化学特征表现出明显的时空 异质性,与流域的气候、降雨、岩石和土壤的物化特征息息相关,并在流域岩石风化研究中起着重要 作用.

汉江上游的金水河流域是南水北调中线工程的水源涵养区,卜红梅等<sup>[16-18]</sup>对流域的重金属、非点 源污染源以及森林植被对水环境影响等做了大量的研究.本文旨在对金水河流域大气降水、河水的水化 学和氢氧稳定同位素进行分析,确定流域河水的水化学类型、空间分布及其补给来源,初步探讨其潜在 污染源,为流域水资源利用及南水北调中线工程水质安全提供理论基础.

## 1 材料与方法

1.1 研究区概况

金水河流域(107°40′E—108°10′E,33°16′N—33°45′N)是秦岭南坡典型的山区小流域,是汉江上游的一级支流,发源于佛坪县的岳坝乡光头山南坡,河道长为87 km,落差2590 m,流域面积730 km²,年平均径流为2.7×10° m³,流域内较大的支流主要有吕关河、东河、西河和新店子河.金水河流域为特殊的亚热带北缘山地暖温带湿润季风气候,冬无严寒,夏无酷暑,年平均气温约11.5—14.5℃,无霜期220 d 左右,降水量在900—1244 mm 之间<sup>[18]</sup>.土壤类型主要以黄棕壤和棕壤为主,其面积占总土壤面积的91.94%.土壤基本表现为物理性质改善但却贫养化和生物学性质恶化的极化趋势<sup>[3]</sup>.金水河流域上游为陕西佛坪国家级自然保护区,处于亚热带向暖温带过渡地带,森林生态系统保存完整,整个流域森林植被覆盖率达到了96.40%,其中,针阔混交林面积占森林植被面积的48.95%,阔叶林面积占21.08%,

<sup>2012</sup>年9月26日收稿.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金项目(41103069)资助.

<sup>\*\*</sup>通讯联系人,Tel:010-64889367; E-mail: buhm2004@163.com

高山箭竹灌丛占 20.28%,针叶林面积占 0.91%<sup>[18]</sup>. 1.2 水样的采集与分析

根据秦岭南坡山区小流域的特点,分别在2011年11月与2012年5月的平水期对金水河流域进行

采样,从上游到下游共设置10个采样点(图1),依次 为上游的庙坝村(N1)、女儿坝(N2)、大称号(N3)、 岳坝(N4)、吕关河(N5)和栗子坝(N6);中游的牛角 坝(N7)和草坝河(N8);下游的金水镇(N9)和黄金 峡口(N10);在上游岳坝保护站和黑龙潭试验区放置 大气降水采集器,采集大气降水样品Y1和Y2.现场 用 HACHHQ30d 水质仪测定水样的温度、pH、电导率 (EC)、总溶解性固体(TDS)和溶解氧(DO).

室内水化学和氢氧稳定同位素分析均在中国科 学院地理科学与资源研究所陆地水循环及地表过程 重点实验室进行.所有离子测定前经过 0.45 μm 的 滤膜进行过滤,水样的前处理严格按照国标方法《水 和废水监测分析方法》进行.测定阳离子的水样在采 样现场加入 3 mol·L<sup>-1</sup>盐酸 0.1 mL 进行固定.主要阳 离子、金属及微量元素 Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、SiO<sub>2</sub>、 Al、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、V、Zn、Sr 等以及总溶解磷(DP)含量由电感耦合等离子体-发 射光谱仪(Perkin-Elmer Optima 5300DV ICP-OES)进 行测定;主要阴离子 SO<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sup>-</sup><sub>3</sub> 和 NO<sup>-</sup><sub>2</sub> 含量是 由离子色谱仪(SHIMADZULC-10AD)测定.重碳酸根 HCO<sup>-</sup><sub>3</sub> 的含量在取样后 24 h 内用稀硫酸-甲基橙滴 定法测定.氢氧同位素由液态水同位素分析仪(DLT-



图 1 金水河流域采样示意图 Fig. 1 Sampling sites in the Jinshui River basin

100, Los Gatos Research Inc.)分析,测定结果以相对维也纳标准海水(VSMOW)的千分偏差(‰)表示,测定精度分别为±0.6%和±0.2%.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 基本物化参数及水化学特征

流域雨水 pH 呈中性, pH 值平均为 7.04(表 1), 表明流域大气较清洁, 不存在酸性物质污染; 河水 的 pH 值范围为 7.33—7.84, 波动较小, 均值为 7.52 ±0.269, 表明金水河流域水体的 pH 表征良好, 符合国家地表水环境质量标准 I 类水质标准.

电导率(EC)与水体中离子总浓度和含盐量呈正相关关系,在一定程度上可以反映水分在流域循环 过程中径流路径和滞留时间的长短<sup>[19]</sup>,总溶解性固体(TDS)是溶解在水中的无机盐和有机物的总称, 两者都是水中离子浓度的综合性指标,一般情况下,离子浓度越高,EC和TDS值就越大.金水河流域大 气降水的EC约为101μS·cm<sup>-1</sup>,TDS为54mg·L<sup>-1</sup>(表1).河水中EC为83—206μS·cm<sup>-1</sup>,均值为 126μS·cm<sup>-1</sup>;TDS范围为43—121mg·L<sup>-1</sup>,均值为74mg·L<sup>-1</sup>(表1),而TDS最大值为121mg·L<sup>-1</sup>,远 远小于《生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)》规定的1000mg·L<sup>-1</sup>.河水中EC和TDS两者之间呈显 著的正线性关系(*r*=0.955,*P*<0.001),说明金水河河水从上游到下游的EC和TDS变化趋势相同,沿 着水流方向都呈上升趋势.河水在流动过程中与周围的岩石和土壤发生物理作用,导致围岩和土壤中的 溶解性盐类进入水体.大气降水和河水的EC和TDS相比较,表明降水经过森林和土壤进入水体过程 中,从森林和土壤中获得一定的离子使其总离子浓度有所增加.

表1 金水河流域大气降水及河水主要离子含量

Tabla 1	Main ion	concentrations	of atmos	nharia	proginitation	and riv	or water in	the	Jinchui	River	hasin
Table 1	main ion	concentrations	or atmos	pneric	precipitation	and riv	er water ir	i the	Jinsnui	niver	Dasin

_						1	1	1			-			
	采样点	$_{\rm pH}$	EC	TDS	DO	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2}$ +	Na +	K *	HCO <sub>3</sub> -	$SO_4^2$ -	Cl -	$NO_3^-$	$\mathrm{SiO}_2$
	Y1	7.27	72	41	7.75	11.05	0.94	1.30	3.10	70.33	15.10	2.02	0.74	1.38
	Y2	6.80	129	67	3.80	13.11	2.14	1.61	8.44	84.40	23.94	3.37	0.72	2.73
	Y <sub>均值</sub>	7.04	101	54	5.78	12.08	1.54	1.46	5.77	77.37	19.52	2.70	0.73	2.06
	N1	7.44	90	54	8.36	12.34	1.86	3.10	1.09	85.20	11.55	0.84	4.80	8.47
	N2	7.33	95	56	7.85	13.12	1.86	2.40	1.14	63.87	11.45	0.79	4.23	8.76
	N3	7.64	83	43	8.51	11.13	1.83	2.46	1.03	53.54	13.36	0.74	4.25	9.32
	N4	7.41	109	52	8.98	13.72	2.19	2.81	1.10	69.71	13.98	0.89	3.91	9.47
	N5	7.68	164	101	9.02	25.11	4.59	3.53	1.91	147.50	16.65	1.22	3.72	12.64
	N6	7.46	84	56	8.10	13.80	2.18	3.04	1.25	69.91	12.89	0.92	3.59	10.08
	N7	7.84	107	64	8.95	14.82	2.33	2.91	1.38	85.77	12.81	0.86	3.63	9.73
	N8	7.42	149	87	8.68	25.74	3.20	3.29	1.39	109.44	14.47	1.15	4.07	10.37
	N9	7.56	206	121	9.01	28.79	4.23	3.60	1.51	139.20	14.70	1.53	4.74	10.74
	N10	7.46	177	104	8.70	27.15	3.40	3.31	1.46	119.07	15.12	1.70	4.11	10.78
	N <sub>均值</sub>	7.52	126	74	8.62	18.57	2.77	3.05	1.33	94.32	13.70	1.06	4.11	10.04
_	汉江[1]	7.92	266	227	—	41.36	7.32	4.32	1.71	122.98	23.05	4.47	6.20	10.86

注:pH 为无量纲,EC 的单位为 μS·cm<sup>-1</sup>,其余离子单位均为 mg·L<sup>-1</sup>.

降水中的溶解氧(DO)为5.78 mg·L<sup>-1</sup>,河水中的溶解氧丰富,含量在7.85—9.02 mg·L<sup>-1</sup>之间,均 值为8.62 mg·L<sup>-1</sup>(表1),高于地表水环境质量标准 I 类标准,但是基本低于饱和状态的9 mg·L<sup>-1</sup>,表明 河水没有受到有机物质、无机还原物质的污染,且藻类也没有大量繁殖,河水水质总体表征良好.

piper 三线图(图 2)表明,流域的大气降水与河水的水化学类型均为 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型.降水中的主要 阳离子平均含量呈如下趋势: Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>, 其含量分别为 12.08、5.77、1.54 mg·L<sup>-1</sup>和 1.46 mg·L<sup>-1</sup>;主要阴离子平均含量呈如下趋势: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 其含量分别为 77.37 mg·L<sup>-1</sup>、 19.52 mg·L<sup>-1</sup>、2.70 mg·L<sup>-1</sup>和 0.73 mg·L<sup>-1</sup>;河水中的主要阳离子平均含量呈如下趋势: Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>, 其含量分别为 18.57 mg·L<sup>-1</sup>、3.05 mg·L<sup>-1</sup>、2.77 mg·L<sup>-1</sup>和 1.33 mg·L<sup>-1</sup>(表 1).河水中主要 阴离子平均含量呈如下趋势: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup>, 其含量分别为 94.32 mg·L<sup>-1</sup>、13.70 mg·L<sup>-1</sup>、 4.11 mg·L<sup>-1</sup>和 1.06 mg·L<sup>-1</sup>(表 1).



图2 金水河流域大气降水及河水的 piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of the atmospheric precipitation and river water in the Jinshui River basin

在降水中,主要占优势的离子为 $Ca^{2+}$  + K<sup>+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,分别占其阳离子与阴离子总量的85.63%和77.12%;在河水中,主要占优势的离子为 $Ca^{2+}$ 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,分别占其阳离子与阴离子总量的72.23%和83.34%.与汉江<sup>[1]</sup>相比,金水河河水中离子浓度明显偏低,其中,Cl<sup>-</sup>和 Mg<sup>2+</sup>的浓度仅分别为汉江的1/5和1/3.

韩贵琳等<sup>[20]</sup>认为,当降水中 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值高于海水的 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值(1.16)<sup>[21]</sup>时,降水不仅来源于 海相输入,更多的来源于人类活动.金水河流域大气降水的 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比值为 1.82,说明降水受到了人类 活动的影响.金水河流域绝大部分地方覆盖着森林植被,大气降水在进入河流之前要经过森林植被林冠 层的淋溶、枯落物层的截留、土壤的吸附交换等作用,其离子含量会发生一定的变化.大气降水与河水相 比(表1),除去 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量减少外,其他离子都有一定程度的增加,其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SiO<sub>2</sub>和 Na<sup>+</sup>分 别增加了 457%、348% 和 109%,其他离子浓度增加幅度在 22% —79% 之间,而金水河干流主要离子的 空间变化趋势—致,沿着水流方向离子含量逐渐增加.

流域河水的主要离子来源除大气降水输入外,还有岩石风化输入和人为输入.各离子浓度空间变化 相关性分析(表2)说明流域河水中离子来源有所不同,其中比较显著的是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiO<sub>2</sub>等其他主要离子的相关性较低,有的甚至呈现负相关,表明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与其他离子的来源不同.由于人 为的污染和缺氧条件有利于氨的产生,因此 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来源于工业和农业活动排放<sup>[20,22-24]</sup>,而金水河流 域属于自然保护区,不存在任何工业活动,因此河水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量的变化趋势说明河水受农业活动的 影响,主要是由氮肥和农药的施用导致.岩石风化是控制河流离子组成的另一个重要因素,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SiO<sub>2</sub>含量增加说明河水在流动过程中与周围的岩石发生作用.其中,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之间 有显著的正相关性,表明三者有相同的来源,主要受控于碳酸盐岩风化<sup>[25-26]</sup>;SiO<sub>2</sub>主要是由于硅酸盐岩 的风化;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的来源是硫酸盐蒸发盐矿物风化<sup>[27]</sup>.

Table 2         Correlation analysis on spatial variation of major ions in the river											
	Ca <sup>2 +</sup>	Mg <sup>2</sup> +	Na +	K *	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$SO_4^2$ -	Cl -	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$SiO_2$		
Ca <sup>2</sup> +	1										
${ m Mg}^{2}$ +	0.917 **	1									
Na <sup>+</sup>	0.841 **	0.861 **	1								
K <sup>+</sup>	0.779 **	0.922 **	0.780 **	1							
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.916 **	0.966 **	0.921 **	0.901 **	1						
$SO_4^2$ -	0.782 **	0.876 **	0.694 *	0.806 **	0.778 **	1					
Cl -	0.921 **	0.802**	0.780 **	0.644 **	0.819 **	0.698 *	1				
$NO_3^-$	0.106	-0.011	0.092	-0.280	0.105	-0.255	0.163	1			
$SiO_2$	0.764 *	0.911 **	0.738 *	0.941 **	0.825 **	0.929 **	0.653 *	-0.369	1		

**表 2** 河水中各离子浓度空间变化相关性分析<sup>1)</sup>

1) \* \* 表示 *P* < 0.01; \* 表示 *P* < 0.05.

#### 2.2 金属及微量元素

对水样中 Al、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、V、Zn、Sr 等 15 种金属及微量元素的含量进行 了测定,其中检出的有 Al、Ba、Fe、V、Sr 等 5 种,其他元素含量均在检出限之下.大气降水中 5 种元素的 平均含量呈现如下趋势: Al > Sr > Fe > Ba > V,含量分别为 53.0、45.0、40.5、23.0 μg·L<sup>-1</sup> 和 16.5 μg·L<sup>-1</sup>;河水中趋势如下: Sr > Fe > Al > Ba > V,含量分别为 69.0、36.6、30.0、23.0 μg·L<sup>-1</sup> 和 16.7 μg·L<sup>-1</sup>. 两者相比,Ba 和 V 的含量几乎没有发生变化,河水的中的 Al 和 Fe 含量低于大气降水,原 因可能是大气降水在流经森林和土壤过程中发生吸附、吸收、离子交换等反应,使其含量降低;而河水中 Sr 的含量高于大气降水,主要原因是河水与围岩的相互作用过程中,使得 Sr 从岩石中进入水中.金属及 微量元素的含量只有 2006—2008 年的监测值<sup>[17]</sup>的 49%—66%,但两次测得的含量趋势变化相同.在下 游金水镇附近,河水中金属及微量元素的含量达到最大值,说明人类活动是流域内金属及微量元素增加 的主要原因,而由于政策的实施和人们环保意识的增强,金水河金属及微量元素的含量较之前有减少的 趋势. 总体来看,金水河流域河水中金属及微量元素的含量较低,水质总体表征良好.

2.3 营养盐

大气降水中 NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N和 DP的含量分别为0.165、0.633 mg·L<sup>-1</sup>和0.255 mg·L<sup>-1</sup>,河水中的含量分别为0.927、1.067 mg·L<sup>-1</sup>和0.026 mg·L<sup>-1</sup>,高于地表水环境质量标准 I 类水质标准对总磷和总氮的规定值.河水中营养盐的含量大于大气降水中的含量,由于人类活动影响,整条河流沿水流方向营养盐的含量增加.在金水河干流附近零星分布着村庄,并且下游的金水镇是一个较大的人口聚居地,人们所从事的农事活动以及未经处理的生活污水是水中营养盐增加的直接原因. 2.4 氢氧同位素

自然界中,水在蒸发和凝结的过程中,构成水分子的氢氧同位素由于物理化学性质不同,引起不同 水体中的同位素组成的变化,这种现象称为同位素分馏作用.受水汽来源、同位素分馏作用以及水体混 合等作用,不同的水体具有各自的同位素特点,因此,氢氧同位素是水体的一种天然示踪剂,可以有效的 示踪地下水循环、判别补给来源、确定水体年龄<sup>[19,28]</sup>.1961 年 Craig 提出了全球大气降水线(GMWL):  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10.$  然而,由于气候、地形地貌等原因导致不同地区的大气降水线有所不同. 陈中笑等<sup>[29]</sup> 根据 GNIP 在中国的 30 个观测点的同位素数据计算出我国的大气降水线为: $\delta D = 7.57\delta^{18}O + 6.02(r^2 = 0.91);陆宝宏等<sup>[30]</sup> 根据 GNIP 在长江流域的观测点同位素数据计算出了长江流域的大气降水线$  $(LMWL)为:<math>\delta D = 7.62\delta^{18}O + 8.39.$ 

金水河稳定同位素 δD 和δ<sup>18</sup>O 的值分别在-44.6%—-60.2% 和-7.3%—-9.5% 之间(表3),河 水的 δD 和δ<sup>18</sup>O 关系(LEL)为:δD =7.09δ<sup>18</sup>O +8.04(r<sup>2</sup> =0.97).金水河干流的同位素组成位于流域大 气降水线(LMWL)上方(图3),说明该流域内河水的主要补给来源是大气降水.金水河流域属于亚热带 北缘山地暖温带湿润季风气候,年平均降水量大于 900 mm,而且海拔高于 2000 m 的地方,存在一个较 大的降雨带,年降雨量大于 1000 mm,由此可见该流域的降雨量充沛,经过森林后汇入金水河,是其主要 补给来源.从沿程的氢氧同位素组成来看(图4),随着距离的增大而偏正,且 δD 和δ<sup>18</sup>O 表现的趋势基 本一致,主要是由于随着距离的增大,蒸发作用明显,造成同位素的富集.

	Table 3	$\delta D$ and $\delta^{10} O$ va	alues of river wa	ater collected from	n the Jinshui F	liver basin(%)	)	
采样点	$\delta^{18} O$	δD	<i>d</i> 值	采样点	$\delta^{18}$ O	$\delta \mathrm{D}$	<i>d</i> 值	
N1	-9.5	- 60.2	15.8	N6	-8.0	-47.7	16.3	
N2	-8.6	- 52.9	15.9	N7	-9.0	-54.4	17.6	
N3	-9.2	- 57.9	15.7	N8	-8.9	-55.0	16.2	
N4	-9.5	-60.0	16.0	N9	-8.7	-54.2	15.4	
N5	-9.3	- 56.9	17.5	N10	-7.3	-44.6	13.8	
		-44 -46 -48 -50 -52 -54 -56 -58 -60 -62 -9	<ul> <li>上游河水</li> <li>中游河水</li> <li>下游河水</li> <li>GMWL</li> <li>LMWL</li> <li>LEL</li> <li>●</li> <li>●<!--</td--><td>GMWL: δ LMWL: δ LEL: δD=' -8.5 -8.0 <sup>18</sup>O(‰)/VSMOW</td><td>D=86<sup>18</sup>O+10 D=7.626<sup>18</sup>O+8.39 7.096<sup>18</sup>O+8.04 <u>1 1 - 1</u> -7.5 -</td><td><b>_</b> 7.0</td><td></td><td></td></li></ul>	GMWL: δ LMWL: δ LEL: δD=' -8.5 -8.0 <sup>18</sup> O(‰)/VSMOW	D=86 <sup>18</sup> O+10 D=7.626 <sup>18</sup> O+8.39 7.096 <sup>18</sup> O+8.04 <u>1 1 - 1</u> -7.5 -	<b>_</b> 7.0		

**表3** 金水河流域河水氘氧同位素组成及氘盈余值(‰)



氘过量参数 d 值也称氘盈余:d = δD - 8δ<sup>18</sup>O,它可以反映该地区降水中水汽来源、水循环方式的时 空变化、水汽源地气候特征的变化<sup>[31]</sup>,还可以反映降水在蒸发、凝结过程中氢氧同位素不平衡分馏的程 度. 若水汽来源于大气相对湿度较低的地区,则 d 值较高,若来源于大气相对湿度较高地区,则 d 值较 低;随着气温升高、空气干燥、蒸发程度变强,d 值会变大<sup>[32]</sup>.金水河流域河水的氘过量参数 d 值的变化 范围为 13.8% - 17.6% (图 5),基本在 16% 附近波动,变化范围不大,说明其水汽来源一致,且流域河 水的补给来源为大气降水.金水河是汉江的一级支流,其水汽来源与汉江一致,主要来自于孟加拉湾和 南海<sup>[33]</sup>,河水的氘过量参数 d 值大于全球大气降水线的氘过量参数 d 值(10%),跟南海和孟加拉湾的 空气湿度较低相吻合.另外,沿程氘过量参数出现一定波动的主要原因是河流的中游地区建有水坝,将 河水拦截、蓄积,导致河流蒸发量增加,造成同位素的富集,进而引起氘过量参数的变化.









## 3 结论

(1) 金水河流域河水的水化学类型为 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型, 主要占优势的离子为 Ca<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 分别占 其阳离子与阴离子总量的 72.23% 和 83.34%.

(2)流域河水中的离子主要来源是大气降水、碳酸盐岩和硅酸盐岩的风化、人类活动的输入.河水水质总体表征良好,但是沿着河流方向,水质有逐渐恶化的趋势,流域居民从事的农业活动、化肥农药的施用以及未经处理的生活污水的排放是其非点源污染源.

(3) 金水河流域河水的稳定同位素  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  的值分别在 – 44. 6‰ – 60. 2‰ 和 – 7. 3‰ – 9.5‰之间,河水的  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  关系为: $\delta D$  = 7. 09 $\delta^{18}O$  + 8. 04( $r^2$  = 0. 97),河水补给来源为大气降水.

#### 参考文献

- [1] 徐志方, 唐杨. 南水北调中线水源地河水地球化学特征与流域侵蚀[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1): 26-30
- [2] Markich S J, Brown P L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 217(3): 201-230
- [3] 何文鸣, 宋友贵, 张昌盛, 等. 金水河流域矿物元素生物地球化学交换模式[J]. 生态环境学报, 2011, 20(2): 217-225
- [4] Amiotte-Suchet P, Aubert D, Probst G L, et al. δ<sup>13</sup>C pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: The Strengbach case study (Vosges mountains, France)[J]. Chemical Geology, 1999, 159: 129-145
- [5] Millot R, Gaillardet J, Dupre B, et al. Northern latitude chemical wreathing rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 1305-1329
- [6] Grasby S E, Hutcheon L. Chemical dynamics and weathering rates of a carbonate basin Bow River, southern Alberta [J]. Applied Geochemistry, 1998, 15: 67-77
- [7] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征[J]. 地理学报, 1963, 29 (I): 2-12
- [8] Sivaji Patra, 刘丛强, 汪齐连, 等. 长江口及邻近海域水体主元素和锶同位素地球化学[J]. 地球与环境, 2009, 37(4): 333-336
- [9] 李群,穆伊舟,周艳丽.黄河流域河流水化学特征分布规律及对比研究[J].人民黄河,2006,28(11):26-27
- [10] 陈静生,何大伟.珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J].北京大学学报(自然科学版),1999,35(6):786-793

- [12] 李甜甜,季宏兵,江用彬,等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源[J]. 地理学报, 2007, 62(7): 764-755
- [13] 侯昭华, 徐海, 安芷生, 等. 青海湖流域水化学主离子特征及控制因素初探[J]. 地球与环境, 2009, 37(1): 11-19
- [14] 叶宏萌, 袁旭音, 葛敏霞. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1): 23-27
- [15] 陈志军,曾庆江,王前进,等.博尔塔拉河天然水化学状况及其变化规律分析水资源研究[J].水资源研究,2008,29(1):4-5.49
- [16] 卜红梅, 王岑, 张全发. 汉江上游金水河流域非点源污染及控制[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4): 33-43
- [17] 卜红梅,朱明勇,张全发. 汉江上游金水河中溶解性重金属元素空间变化及来源分配[J]. 中国给水排水, 2010, 26(9): 58-61
- [18] 卜红梅, 党海山, 张全发. 汉江上游金水河流域森林植被对水环境的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(5): 1341-1348
- [19] 于静洁, 宋献方, 刘相超. 等. 基于 δD 和 δ<sup>18</sup>O 及水化学的永定河流域地下水循环特征解析[J]. 自然资源学报, 2007, 22(3): 415-422
- [20] 韩贵琳, 刘丛强. 贵阳地区雨水化学与 Sr 同位素地球化学[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 213-218
- [21] Berner E K, Berner R A, The Global Water Cycle [M]. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Clifs, 1986
- [22] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. Chemical Geology, 1986, 59 (1/4): 87-102
- [23] Wassenaar L I. Evaluation of origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of <sup>15</sup>N and <sup>18</sup>O in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10: 391-405
- [24] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等.碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J].地球化学, 2004, 33(2):165-170
- [25] 李思悦,程晓莉,顾胜,等. 南水北调中线水源地丹江口水库水化学特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2111-2116
- [26] 邢鑫,季宏兵.北京北部水源地水化学特征及硫同位素变化[J].环境化学,2012,31(6):803-813
- [27] 郎贇超,刘丛强,韩贵林,等.贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究[J]. 第四纪研究, 2005, 25(5): 655-662
- [28] 宋献方,刘相超,夏军,等.基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J].中国科学 D 辑:地球科学, 2007, 37(1):102-110
- [29] 陈中笑, 程军, 郭品文, 等. 中国降水稳定同位素的分布特点及其影响因素[J]. 大气科学学报, 2010, 33(6): 667-679
- [30] 陆宝宏,孙婷婷,许宝华,等.长江干流径流同位素同步监测[J].河海大学学报,2009,37(4):378-391
- [31] 张应华,仵彦卿.黑河流域大气降水水汽来源分析[J].干旱区地理,2008,31(3):403-408
- [32] 高建飞,丁悌平,罗续荣.黄河水氢、氧同位素组成的空间变化特征及其环境意义[J].地质学报,2011,85(4):596-602
- [33] 贺懿华,王晓玲,金琪,等. 2005年汉江上游秋涝环流条件和水汽场特征分析[J]. 气象科技, 2007, 35(4): 514-518

### Water Chemistry of the Jinshui River Basin in the Upper Han River

JIANG Baogang<sup>1</sup> YAN Zheng<sup>1</sup> SONG Xianfang<sup>2</sup> BU Hongmei<sup>2\*</sup> CHENG Chen<sup>1</sup> LI Qing<sup>1</sup> (1. Electrostatic Research Institute, Hebei University, Baoding, 071000, China; 2. Key Laboratory of Water Cycle and Related Land Surface Processes, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing, 100101, China)

#### ABSTRACT

The water chemistry and hydrogen and oxygen isotopes for atmospheric precipitation and river water were analyzed to display the characteristics and the supply sources of the river water in the Jinshui River basin of the upper Han River. The result showed: (1) the chemical water type of the atmospheric precipitation and the river water in the basin was  $Ca^{2+}-HCO_{3}^{-}$  water, and the dominant cation and anion were  $Ca^{2+}$  and  $HCO_{3}^{-}$ ; (2) the water quality of the river is good, and the concentrations of ions, metals, trace elements and nutrients in the river water were low; (3) according to  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  analysis, the main supply source of the river is atmospheric precipitation.

Keywords: Jinshui River basin, atmospheric precipitation, water chemistry, hydrogen and oxygen isotopes.